

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2002-129112**(43)Date of publication of application : **09.05.2002**

(51)Int.Cl.

C09D201/06**B05D 3/02****B05D 7/00****B05D 7/24****C09D 5/00****C09D161/20****C09D175/04****C09D183/04****D21H 19/24****D21H 27/20**(21)Application number : **2000-323886**(71)Applicant : **KANSAI PAINT CO LTD**(22)Date of filing : **24.10.2000**(72)Inventor : **TADA MASAHIRO
AKIMOTO MASAMI****(54) THERMOSETTING WATER-BASED COATING COMPOSITION FOR WALL PAPER HAVING EXCELLENT RESISTANCE TO STAINING****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a coating composition which remarkably improves resistance to staining, resistance to solvents, and resistance to alkalis by comprising a silicone-based compound having reactivity and is useful as a thermosetting water-based coating compositions for wall papers.

SOLUTION: An thermosetting water-based coating compositions for wall papers comprise, as the essential components, (A) a hydroxyl group-containing water-dispersible and/or water soluble resin having a glass transition temperature of $\geq 60^{\circ}\text{C}$, (B) a curing agent to be selected from an amino resin and a polyisocyanate compound which may be blocked, and (C) a base resin or a silicone compound having a functional group reactive with the curing agent.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-129112

(P2002-129112A)

(43) 公開日 平成14年 5 月 9 日 (2002. 5. 9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト [*] (参考)
C 0 9 D 201/06		C 0 9 D 201/06	4 D 0 7 5
B 0 5 D 3/02		B 0 5 D 3/02	Z 4 J 0 3 8
7/00		7/00	F 4 L 0 5 5
7/24	3 0 1	7/24	3 0 1 R
			3 0 1 E

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-323886(P2000-323886)

(22) 出願日 平成12年10月24日(2000. 10. 24)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 多田 昌弘

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 秋元 正美

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐汚染性に優れる壁紙用熱硬化性水性塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】耐溶剤性、耐汚染性の良好な壁紙用熱硬化性水性塗料組成物の提供。

【解決手段】(A) 水酸基を含有するガラス転移温度が60℃以上の水分散性及び／又は水溶性樹脂、(B) アミノ樹脂及びブロック化していてもよいポリイソシアネート化合物から選ばれる硬化剤、及び(C) 基体樹脂又は硬化剤と反応性の官能基を有するシリコン化合物を必須成分とする壁紙用熱硬化性水性塗料組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 水酸基を含有するガラス転移温度が60℃以上の水分散性及び／又は水溶性樹脂、(B) アミノ樹脂及びブロック化していてもよいポリイソシアネート化合物から選ばれる硬化剤、及び(C) 基体樹脂又は硬化剤と反応性の官能基を有するシリコン化合物を必須成分とする壁紙用熱硬化性水性塗料組成物。

【請求項2】 水酸基を含有する水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A) が水溶性アクリル樹脂であり、硬化剤

(B) がポリイソシアネート化合物である請求項1記載の塗料組成物。

【請求項3】 請求項1又は2に記載の塗料組成物を壁紙用素材に塗布し、雰囲気温度150℃以上で5～50秒の短時間焼付けを行うことを特徴とする壁紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紙類又はポリ塩化ビニル等のプラスチックフィルム類に塗装することにより、優れた耐水性、耐汚染性を発揮する壁紙用熱硬化性水性塗料組成物、及び該塗料組成物を用いた壁紙の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術およびその課題】室内の壁やクローゼット、家具等に貼り付けて使用される紙類又はポリ塩化ビニル等のプラスチックフィルム類からなる壁紙には、汚れ等の付着の防止、及び付着した汚染物が容易に拭き落とせるようにクリアー塗料がその最外面に塗布されることが多い。このクリアー塗料としては、従来、溶剤型のアクリル／ウレタン系塗料に汚染防止のためシリコン系添加剤を添加したものが広く用いられてきた。

【0003】近年、環境汚染問題への関心の高まりから、壁紙用の塗料においても乾燥時の有機溶剤の揮散を減少させるため、溶剤系塗料から水系塗料への転換を強く要望されるようになった。しかしながら、水系塗料に従来のシリコン系添加剤を使用しただけでは、本用途に要求されるような厳しい耐汚染性を満足できるものは得られなかった。これは、本来撥水性であるシリコン系添加剤が水系塗料中においては水よりも極性の低い樹脂、顔料に吸着されてしまうため、焼付け乾燥時に被膜表層へのシリコン系添加剤の移行が不十分となるためと推測される。このため、焼付け時間の影響が大きく、特に50秒を切るような短時間焼付けでの耐汚染性の不足が問題となっている。

【0004】このため、シリコン系添加剤を使用しないで耐汚染性を改良する方法として、ポリシロキサン複合重合体エマルジョン、ポリオルガノシロキサン系エマルジョンを用いる方法が特開平8-151550号公報等に開示されている。これらの方法は、シリコン成分を基体樹脂に取り込むことにより、得られる被膜全体の

極性を下げようとするものであるため、前記シリコン系添加剤を使用する方法に比べてシリコン成分の添加量が多く、素材への密着性の低下及びコストアップが問題であった。

【0005】本発明は、上記問題を解決し、耐溶剤性、耐汚染性の良好な壁紙用熱硬化性水性塗料組成物を提供しようとするものであり、また、該塗料組成物を用いた壁紙の製造方法を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、水酸基を含有する水分散性及び／又は水溶性の基体樹脂又は硬化剤と架橋し得る基をもつ反応性を有するシリコン系化合物を添加することにより、塗膜表面に移行したシリコン系化合物がそこで架橋し表面に固定化されることにより耐汚染性を著しく向上させ、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち本発明は、(A) 水酸基を含有するガラス転移温度が60℃以上の水分散性及び／又は水溶性樹脂、(B) アミノ樹脂及びブロック化していてもよいポリイソシアネート化合物から選ばれる硬化剤、及び(C) 基体樹脂又は硬化剤と反応性の官能基を有するシリコン化合物を必須成分とする壁紙用熱硬化性水性塗料組成物を提供するものであり、該塗料組成物を用いた壁紙の製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明組成物について具体的に説明する。

【0009】本発明の組成物は、水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A) と硬化剤 (B) とシリコン化合物 (C) とを含んでなるものである。

【0010】水酸基を含有する水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A)

本発明組成物における (A) 成分である水酸基を含有する水分散性及び／又は水溶性樹脂としては、樹脂の種類に特に限定されるものではないが、塗膜性能などの点から、水性アクリル樹脂、水性アクリル変性エポキシ樹脂及び水性ポリエステル樹脂から選ばれる少なくとも1種の水酸基含有樹脂であることが好ましく、中でも特に水溶性アクリル樹脂が好適である。

【0011】反応性シリコンの添加による耐汚染性向上の効果は、水酸基を含有する水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A) のガラス転移温度 (T_g) と密接に関係し、水性樹脂 (A) のT_gが低いと添加効果は軽微であるが、60℃近辺より効果は著しくなり、さらにT_gが高くなるほど耐汚染性は向上するが、逆に塗膜の加工性が低下し、用途によっては加工性が問題となる。従って水酸基を含有する水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A) のT_gとしては60℃以上、好ましくは70～100℃の範囲内にあることが適している。

【0012】ここで樹脂のガラス転移温度 (T_g) は DSC (示差走査熱量測定装置) により測定される値である。

【0013】水酸基を含有する水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A) が含有する水酸基の量は、性能バランスから、水酸基価として $10 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ 、好ましくは $30 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ の範囲内にあることが適している。

【0014】以下、水性アクリル樹脂、水性アクリル変性エポキシ樹脂及び水性ポリエステル樹脂について説明する。

【0015】水性アクリル樹脂

水酸基を含有する水分散性及び／又は水溶性樹脂の水溶性アクリル樹脂は、水溶性ないしは水分散性のアクリル樹脂であり、例えば、有機溶剤中にて重合してなるカルボキシル基含有アクリル樹脂をアミン化合物などの塩基性化合物で中和、水性化した水溶性ないしは水分散性のアクリル樹脂、エマルジョン重合してなるアクリル樹脂水分散物などを挙げることができる。

【0016】上記カルボキシル基含有アクリル樹脂は、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、水酸基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを単量体成分とする共重合体樹脂であることができる。

【0017】上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

【0018】上記水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸の炭素数2～8のヒドロキシアルキルエステルを挙げることができる。

【0019】また、その他の重合性不飽和モノマーとしては、上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー及び水酸基含有重合性不飽和モノマーと共重合可能なモノマーであればよく、求められる性能に応じて適宜選択して使用することができるものであり、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、クロルスチレンなどの芳香族ビニルモノマー；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n -プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - i -又は t -ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸 n -オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチ

ル、メタクリル酸 n -プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - i -又は t -ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数1～18のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル； N -メチロールアクリルアミド、 N -ブトキシメチルアクリルアミド、 N -メトキシメチルアクリルアミド、 N -メチロールメタクリルアミド、 N -ブトキシメチルメタクリルアミドなどの N -置換アクリルアミド系又は N -置換メタクリルアミド系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、酢酸ビニルなどの1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

【0020】上記単量体成分を、溶液重合などそれ自体既知の方法により重合し共重合体を得ることができる。溶液重合により得られた共重合体は、カルボキシル基の一部又は全部を塩基性化合物にて中和し、水性媒体中に分散又は溶解することによって水性化することができる。この水性化されたアクリル樹脂の分子量は、特に制限されるものではないが、数平均分子量としては1,000～100,000、好ましくは3,000～50,000の範囲内にあることが適している。

【0021】使用できる上記塩基性化合物としてはアンモニアまたは水溶性アミノ化合物であり、水溶性アミノ化合物としては、例えば、モノエタノールアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジプロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエタノールアミン、ブチルアミン、ジブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルフォリンなどが挙げられる。

【0022】また、アクリルエマルジョンについては、ラジカル重合開始剤の存在下で先に挙げた水酸基含有重合性不飽和モノマーと、必要に応じて先に挙げたカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーから適宜選択したものとを、エマルジョン重合させることによって行われる。このエマルジョン重合は通常、乳化剤および重合開始剤が用いられ、必要に応じて分子量調整のため連鎖移動剤が使用される。乳化剤としては、通常公知のアニオン系または非イオン系の乳化剤が用いられる。また、上記カルボキシル基含有アクリル樹脂をアミン化合物などの塩基性化合物で中和、水性化した水溶性ないしは水分散性のアクリル樹脂を乳化剤として使用することも可能である。

【0023】水性アクリル変性エポキシ樹脂

水性アクリル変性エポキシ樹脂としては、例えば、カルボキシル基含有アクリル樹脂とエポキシ樹脂とを反応さ

せて得られるカルボキシル基過剰の部分反応物をアンモニア又はアミンの存在下で水性媒体中に分散する方法

(例えば、特開昭54-75460号公報、特開昭55-3481号公報、特開昭55-3482号公報参照)、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸などのカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーとを部分反応させて得られる分子中に重合性不飽和二重結合を有する付加物と、(メタ)アクリル酸を含む重合性不飽和モノマー混合物を重合し、得られる重合体のカルボキシル基を塩基性化合物で中和して水性媒体中に分散する方法(例えば、特開昭57-105418号公報、特開昭58-198513号公報参照)などにより得ることができる。ここで重合性不飽和モノマーとしては、上記水性アクリル樹脂の説明で挙げたカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、水酸基含有重合性不飽和モノマー及びその他の重合性不飽和モノマーを使用することができ、塩基性化合物としては、上記水性アクリル樹脂の説明で挙げたアンモニアまたは水溶性アミノ化合物を使用することができる。

【0024】上記エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などを挙げるができる。ビスフェノール型エポキシ樹脂は、例えばエピクロロヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に高分子量まで縮合させてなる樹脂、エピクロロヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に、縮合させて低分子量のエポキシ樹脂とし、この低分子量エポキシ樹脂とビスフェノールとを重付加反応させることにより得られた樹脂のいずれであってもよい。上記ビスフェノールとしては、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン[ビスフェノールF]、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン[ビスフェノールB]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-イソブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-プロパン、p-(4-ヒドロキシフェニル)フェノール、オキシビス(4-ヒドロキシフェニル)、スルホニルビス(4-ヒドロキシフェニル)、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタンなどを挙げることができ、なかでもビスフェノールA、ビスフェノールFが好適に使用される。上記ビスフェノール類は、1種で又は2種以上の混合物として使用することができる。

【0025】ビスフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、油化シェルエポキシ社製の、エピコート828(エポキシ当量約187、数平均分子量約360)、エピコート812(エポキシ当量約150、数平均分子量約320)、エピコート815(エポキシ当量

約180、数平均分子量約350)、エピコート820(エポキシ当量約190、数平均分子量約350)、エピコート834(エポキシ当量約250、数平均分子量約470)、エピコート1001(エポキシ当量約490、数平均分子量約900)、エピコート1004(エポキシ当量約950、数平均分子量約1400)、エピコート1007(エポキシ当量約1,700、数平均分子量約2,900)、エピコート1009(エポキシ当量約3,500、数平均分子量約3,750)、エピコート1010(エポキシ当量約4,500、数平均分子量約5,500);旭チバ社製の、アラルダイトAER6099(エポキシ当量約3,500、数平均分子量約3,800);及び三井化学社製の、エポミックR-309(エポキシ当量約3,500、数平均分子量約3,800)などを挙げるができる。

【0026】また、エポキシ樹脂として使用できるノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、分子内に多数のエポキシ基を有するフェノールグリオキサール型エポキシ樹脂など、各種のノボラック型エポキシ樹脂を挙げることができる。

【0027】水性アクリル変性エポキシ樹脂の数平均分子量は特に限定されるものではないが、通常、数平均分子量としては2,000~20,000、好ましくは3,000~10,000の範囲内にあることが適している。

【0028】水性ポリエステル樹脂

水性ポリエステル樹脂は、水酸基及びカルボキシル基含有ポリエステル樹脂のカルボキシル基の一部又は全部をアミン化合物などの塩基性化合物で中和し、水性化した水溶性ないしは水分散性のポリエステル樹脂である。

【0029】水酸基及びカルボキシル基含有ポリエステル樹脂の製造方法としては、例えば、多塩基酸成分と多価アルコール成分とをカルボキシル基に対して水酸基が過剰となる条件下で反応させてなるポリエステルポリオールに、酸無水物を反応させる方法等が挙げられる。

【0030】上記多塩基酸成分としては、例えば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸などから選ばれる1種以上の二塩基酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物が主として用いられ、必要に応じて無水トリメリット酸、メチルシクロヘキサトリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの3価以上の多塩基酸などが併用される。また酸成分として、安息香酸、クロトン酸、p-tert-ブチル安息香酸などの一塩基酸を分子量調整などの目的で併用することができる。これらの内、得られる被膜のガラス転移温度を上げるためにはイソフタル酸、テレフタル酸等が好適に使用される。また、ヤシ油脂肪酸、脱水ひまし油脂肪酸等の油脂肪酸を

10

20

30

40

50

使用することも可能であるが、被膜のガラス転移温度が下がるため、少量の使用に限られる。

【0031】上記多価アルコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチルペンタンジオール、1, 4-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオールなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じてグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコールを併用することができる。これらの多価アルコールは単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。また上記酸成分、アルコール成分の一部をジメチロールプロピオン酸、オキシピバリン酸、パラオキシ安息香酸など；これらの酸の低級アルキルエステル； ϵ -カプロラクトンなどのラクトン類などのオキシ酸成分に置き換えることもできる。

【0032】上記多塩基酸成分と多価アルコール成分とをカルボキシル基に対して水酸基が過剰となる条件下で、常法により直接エステル化法又はエステル交換法によってポリエステルポリオールを得る。このポリエステルポリオール製造の際に、多塩基酸成分と上記多価アルコール成分の合計に基いて3官能以上の成分の割合が、12モル%以下、好ましくは7モル%以下であることが加工性などの点から好適である。得られたポリエステルポリオールの水酸基の一部に酸無水物を反応させることによってカルボキシル基を導入することができ、水酸基とカルボキシル基とを含有するポリエステル樹脂を得ることができる。ポリエステルポリオールに反応させる酸無水物としては、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸などを挙げることができる。

【0033】ポリエステル樹脂の分子量は、特に限定されるものではないが、通常、数平均分子量2,000~10,000の範囲内にあることが好適である。

【0034】上記ポリエステル樹脂中のカルボキシル基の一部又は全部を前記水性アクリル樹脂の項で挙げた塩基性化合物にて中和、水性化することにより水性ポリエステル樹脂を得ることができる。

【0035】上記水酸基を含有する水分散性及び／又は水溶性樹脂(A)は単独もしくは必要に応じて2種以上組み合わせて使用される。

【0036】硬化剤(B)

上記水酸基を含有する水分散性及び／又は水溶性樹脂(A)と組み合わせる硬化剤(B)はアミノ樹脂及びブロック化していてもよいイソシアネート化合物から選ばれる。

【0037】アミノ樹脂

アミノ樹脂としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、スピログアナミン、ジ

シアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られる部分もしくは完全メチロール化アミノ樹脂が挙げられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

【0038】また、このメチロール化アミノ樹脂を適当なアルコールによってエーテル化したものも使用でき、エーテル化に用いられるアルコールの例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等が挙げられる。

【0039】上記メラミン樹脂の市販品としては、例えばブチル化メラミン樹脂(三井化学社製ユーバン20SE-60、ユーバン225、大日本インキ化学工業社製スーパーベッカミンG840、スーパーベッカミンG821等)、メチル化メラミン樹脂(三井サイテック社製サイメル303、住友化学社製スミマールM-100、スミマールM-30W等)、メチルエーテル化メラミン樹脂(三井サイテック社製サイメル325、サイメル327、サイメル350、サイメル370、三和ケミカル社製ニカラックMS17、ニカラックMS15、モンサント社製レジミン741、住友化学社製スミマールM55等)、メチル・ブチル混合エーテル化メラミン樹脂(三井サイテック社製サイメル235、サイメル202、サイメル238、サイメル254、サイメル272、サイメル1130、住友化学社製スミマールM66B等)、メチル・イソブチル混合エーテル化メラミン樹脂(三井サイテック社製サイメルXV805、三和ケミカル社製ニカラックMS95等)などを挙げることができる。

【0040】本発明においては、中でもメラミン樹脂が好適に用いられ、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の硬化触媒を添加してもよい。

【0041】ポリイソシアネート化合物

ポリイソシアネート化合物は、1分子中に遊離イソシアネート基を2個以上有するものであり、該遊離イソシアネート基をブロック剤でブロックしたものも使用することができる。

【0042】ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート類；キシレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類等の有機ジイソシアネート、又はこれら各有機ジイソシアネートの過剰量と多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水等との付加物、あるいは上掲した各有機ジイソシアネート同志の重合体、更にはイソシアネート・ビウレツ

ト体等が挙げられる。

【0043】ブロック剤としては、例えば、フェノール系、ラクタム系、活性メチレン系、アルコール系、メルカプタン系、酸アミド系、イミド系、アミン系、イミダゾール系、尿素系、カルバミン酸エステル系、イミン系、オキシム系、あるいは亜硫酸塩系などのブロック剤がいずれも使用されるが、とりわけフェノール系、ラクタム系、アルコール系、オキシム系のブロック剤が有利に使用される。

【0044】ブロックされていないポリイソシアネート化合物を用いる場合には常温でも硬化が進むため、塗装直前に水酸基含有水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A) と混合して使用することが好ましい。

【0045】一方、ブロック化ポリイソシアネート化合物を使用する場合には、貯蔵安定性は良いが反応性が劣るため、ブロック剤の解離を促進する硬化触媒を用いることが好適であり、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ (2-エチルヘキサノエート)、ジオクチル錫ジ (2-エチルヘキサノエート)、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、2-エチルヘキサノ酸鉛などの有機金属触媒などを好適に使用することができる。

【0046】本発明の水溶性塗料組成物において、上記の水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A) 及び硬化剤 (B) の構成比率は特に限定されず目的に応じて任意に選択できるが、通常、重量比で (A) 成分 / (B) 成分 = 90 / 10 ~ 60 / 40、好ましくは 85 / 15 ~ 70 / 30 の範囲内にあることが適している。

【0047】反応性を有するシリコン化合物 (C)
本発明の塗料組成物の (C) 成分である反応性を有するシリコン化合物は、メチル基の一部が水素及び／又はフェニル基に置換されていてもよいジメチルポリシロキサン分子の分子末端及び／又は側鎖に、水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A) 又は硬化剤 (B) の少なくとも一方と焼付け乾燥時に硬化する基を 1 種以上有する構造を持つものであり、例えば、反応性シリコンオイルや、シリコンマクロモノマーと反応性基を有するアクリル系モノマーを含有するモノマー成分との共重合により合成されたシリコングラフトアクリル樹脂などが挙げられる。上記反応性基としては、例えば、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、フェノール基等を挙げることができるが、中でも水酸基ならびにカルボキシル基が好適である。ここで反応性シリコンオイルにおける水酸基は上記ジメチルポリシロキサン系シリコンオイルをアルキルアルコールで変性して得られるものであり、珪素に -OH が直接結合したシラノール基とは異なるものをいう。反応性シリコンオイルの市販品としては、例えば、水酸基含有タイプとして FZ-3711、FZ-3722 (以上、日本ユニカー社製)、SF8427、SF8428 (以上、東レ・ダウコーニング・シ

リコーン社製)、TSF4750、TSF4751 (以上、東芝シリコーン社製)、X-22-162A、X-22-170DX、X-22-176DX、X-22-4015、KF-6003 (以上、信越化学工業社製)、BYK-375 (ビッケミー社製) 等があり、エポキシ基含有タイプとして KF-101、KF-102、KF-105、X-22-173DX (以上、信越化学工業社製) 等があり、カルボキシル基含有タイプとして X-22-162A、X-22-3701E (以上、信越化学工業社製) 等がある。また、シリコングラフトアクリル樹脂の市販品としては、サイマック US450、US413 (以上、東亜合成社製)、X-22-8053 (信越化学工業社製) 等がある。

【0048】上記反応性を有するシリコン化合物

(C) を添加することにより、塗膜に付着した汚れを容易に拭き落とせるようになるだけでなく、塗膜の上に付いた水や油をはじかせて汚れを容易に塗膜に付着させない効果も有し、かつ、その効果が持続するという特徴がある。これは塗装時に塗膜表層に配向したシリコーンが塗膜焼付け乾燥時に水分散性及び／又は水溶性樹脂

(A) 又は硬化剤 (B) の少なくとも一方と架橋することにより、シリコーンが塗膜表層から容易に離脱しなくなることによると考えられる。

【0049】また、官能基を分子中に 2 個以上もつ反応性を有するシリコン化合物を使用した場合には、さらに塗膜表層の 3 次元架橋を促進させ、塗膜表面だけに非常に強固な層が形成されるため、汚れ防止効果はより顕著となる。

【0050】反応性を有するシリコン化合物 (C) の添加量としては、水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A) 及び硬化剤 (B) の合計固形分量 100 重量部に対し、0.1 ~ 10 重量部、好ましくは 1 ~ 5 重量部程度が適している。反応性を有するシリコン化合物の添加量が多くなるとともに塗装時のハジキ等の問題が発生しやすくなるため、あらかじめ塗料貯蔵後の塗装性等をよく確認して反応性を有するシリコン化合物の種類、添加量を定めることが重要である。

【0051】本発明の塗料組成物は上記の水分散性及び／又は水溶性樹脂 (A)、硬化剤 (B) 及び基体樹脂又は架橋剤と反応性のある官能基を有するシリコン化合物 (C) を必須成分とするものであるが、さらに必要に応じて通常の、非反応性シリコン系汚れ防止剤、レベリング剤、滑剤、着色剤、光安定剤、塗装作業性調整のための少量の有機溶媒などを配合することができる。

【0052】上記有機溶媒としては、酢酸エチル、酢酸 n-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、イソブタノール等のアルコール

系溶媒、*n*-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル系、などの水溶性もしくは親水性溶剤が好ましい。

【0053】本発明の塗料組成物を塗布する素材としては通常壁紙として用いられるものであればよく、例えば、紙類、塩化ビニル等のプラスチック類などが挙げられる。

【0054】本発明の塗料組成物を塗布、乾燥する方法としては、特に限られたものではなく、ロールコーター、カーテンフローコーター、ブレードコーター、エアーブレーなどの塗装機を用いることができ、また、乾燥には150℃以上、好ましくは180～210℃の炉内温度で50秒以内の短時間焼付けを行なった時、本塗料の効果が最も発揮されるが、素材が変質しない程度でさらに長時間焼き付けを行なうことも可能である。乾燥膜厚としては通常5～15μm程度が好ましい。

【0055】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。以下において、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

【0056】水性アクリル樹脂の合成

合成例1

合成例No		1	2	3	4	5
水性アクリル樹脂名称		a	b	c	d	e
モノマー組成	メチルメタクリレート	60	60	60	60	60
	i-ブチルメタクリレート	15	5	20		
	i-ブチルアクリレート	7.5	20	5		
	n-ブチルメタクリレート				5	5
	n-ブチルアクリレート				22	17
	2-ヒドロキシエチルアクリレート	10			8	13
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	2.5	10	10		
樹脂性状	アクリル酸	5	5	5	5	5
	T _g (℃)	60	65	60	33	32
	水酸基価	59	43	43	39	63
	酸価	39	39	39	39	39

*

【0059】水性アクリル変性エポキシ樹脂の合成

合成例6

還流管、温度計、攪拌機を装着したフラスコにエピコート828（油化シェルエポキシ社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量約187、分子量約360）1,870部、ビスフェノールA1,046部、テトラエチルアンモニウムブロマイド0.94部を仕込み、窒素気流下140℃で反応を行った。反応はエポキシ当量と40%溶液粘度で追跡し、約5時間反応することによりエポキシ当量3,800、40%溶液粘度Z₆、数平均分子量6,000のビスフェノールA型固形エポキシ樹脂（A-1）を得た。

【0060】還流管、温度計、モノマー流量調整器、攪拌機を装着したフラスコにn-ブタノール522部及びジエチレングリコールモノブチルエーテル300部を仕込み、窒素気流下93℃に加熱し、同温度で以下の混合物を3時間かけて滴下した。

* 攪拌装置、温度調節器、還流管を備えた反応装置に酢酸n-ブチル65部を仕込み110℃に加熱し、以下のモノマー組成の混合物を3時間かけて滴下した。

メチルメタクリレート	60部
i-ブチルメタクリレート	15部
i-ブチルアクリレート	7.5部
2-ヒドロキシエチルアクリレート	10部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	2.5部
アクリル酸	5部
アゾビスイソブチロニトリル	2.5部

滴下後1時間保温し、アゾビスイソブチロニトリルを0.5部と酢酸n-ブチル10部との混合溶液を1時間かけて滴下し、ついで1時間保温した。その後N,N-ジメチルエタノールアミンで0.7当量中和し、脱イオン水を加え、樹脂濃度が30%となるまで希釈し、水性アクリル樹脂溶液aを得た。得られた樹脂の水酸基価は59、酸価は39であった。

【0057】合成例2～5

モノマー組成を後記表1に示す配合とする以外は合成例1と同様に行ない、固形分30%の各水性アクリル樹脂溶液を得た。

【0058】

【表1】

メタクリル酸	270部
スチレン	270部
アクリル酸エチル	60部
ベンゾイルパーオキサイド	18部

滴下終了後、n-ブタノール30部を加え、100℃に加熱し、1時間保持した。次いで、同温度でベンゾイルパーオキサイド3部とn-ブタノール27部との混合物を30分かけて滴下し、更に2時間保持した。反応終了後、未反応モノマー及び溶剤をフラスコより減圧留去し、回収量と同量のn-ブタノールをフラスコに加えて30分攪拌し、固形分40%のカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液（B-1）を得た。得られた樹脂（固形分）は酸価293、数平均分子量14,000であった。

【0061】還流管、温度計、攪拌機を装着したフラスコに上記エポキシ樹脂（A-1）255部及びアクリル樹脂溶液（B-1）113部を仕込み85℃に加熱し溶

解させた後、同温度を維持しながら脱イオン水4.8部を30分かけて滴下し、N,N-ジメチルエタノールアミン6.0部を添加して2時間攪拌した。その後N,N-ジメチルエタノールアミン8.7部を添加して30分攪拌を続けた後、脱イオン水670.5部を1時間にわたって添加した。その後、減圧下で溶剤を留去して水性アクリル変性エポキシ樹脂溶液fを得た。得られた水性アクリル変性エポキシ樹脂溶液fの固形分は約34%、PHは7.76、粘度(B型粘度計、25℃)は130 mPa・s及び粒子径は0.25 μmであった。

【0062】水性塗料組成物の製造

実施例1～12及び比較例1～8

表2及び表3の配合に従い各塗料組成物を作成した。

【0063】試験用塗装紙の作成

壁紙用の薄用紙に乾燥膜厚が7～8 μmになるよう各塗料をバーコーターで塗装し、180℃で20秒焼き付けを行い、80～100℃で24時間養生させて試験用塗装紙を作成した。

【0064】得られた試験用塗装紙について下記の試験方法に基いて試験を行なった。試験結果を後記表2及び表3に示す。

【0065】試験方法

耐マジック汚染性：20℃の室温において、黒マジックインキ(内田洋行社製)を塗布し、6時間放置後マジックインキのハジキの状態を評価するとともに、塗布され*

*たマジックインキをエタノールをしみ込ませたガーゼで拭き取り、目視にて下記の基準で評価した。

○：マジックがハジキ、エタノール拭きでマジックインキの跡が残らない。

△：マジックはハジかないが、エタノール拭きでマジックインキの跡は残らない。

×：マジックはハジかず、エタノール拭きでもマジックインキの跡が残る。

【0066】耐溶剤性：20℃の室温において、メチルエチルケトンをしみ込ませたガーゼにて塗面に約1 kg/cm²の荷重をかけて、約5 cmの長さの間を50回往復させた後の塗面状態を目視にて下記の基準で評価した。

○：塗面に変化が認められない。

△：塗面にキズが認められる。

×：塗膜の白化又は膨潤が認められる。

【0067】耐アルカリ性：20℃の室温において、5%に調製した水酸化ナトリウム水溶液中に試料を浸漬し、24時間後に取り出しガーゼで拭き取り、目視にて下記の基準で評価した。

○：塗面に変化が認められない。

△：塗面に艶引けが認められる。

×：塗膜の白化又は膨潤が認められる。

【0068】

【表2】

		実 施 例														
樹脂	成分	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
架橋剤	タケネートWD725(*2)	20	20	20	20	20	20					20	20	20	20	40
	スミマールM-30W(*3)							15	15	15	15					
触媒	ネオスタンU-100(*4)	2	2	2	2	2	2					2	2	2	2	4
	キャタリスト600(*5)							2	2	2	2					
シリコン化合物	KF-6003(*6)	5				5	5	5				5	5	1	10	5
	X22-3701E(*7)		5						5							
	BYK-375(*8)			5						5						
	LS-450(*9)				5						5					
塗膜性能	耐マジック汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0069】

【表3】

		比 較 例						
樹脂	成分	1	2	3	4	5	6	7
		80	70		80		80	90
架橋剤	タケネートWD725(*2)	20	30	20	20			10
	スミマールM-30W(*3)						15	
触媒	ネオスタンU-100(*4)	2	3	2	2	2		1
	キャタリスト600(*5)						2	
シリコン化合物	KF-6003(*6)	5	5	5				
	BYK-375(*8)				3			
	LE-45(*10)					5	5	5
塗膜性能	耐マジック汚染性	×	×	×	×	△	△	×
	耐溶剤性	△	○	○	○	○	○	○
	耐アルカリ性	△	○	○	○	○	○	○

【0070】表2及び表3の(註)は、それぞれ下記のとりの意味を有する。

(*1) KZA-6022：ユニチカ社製、水性ポリエステル樹脂溶液、Tg78℃、水酸基価12、酸価20、固形分30%

(*2) タケネートWD725：武田薬品工業社製、ポリソシアネート化合物、固形分100%

(*3) スミマールM-30W：住友化学工業社製、メチル化メラミン樹脂溶液、固形分75%

(*4) ネオスタンU-100：日東化成社製、有機錫系硬化触媒

(*5) キャタリスト600：三井サイテック社製、芳香族スルホン酸溶液、固形分70%

(*6) KF-6003：信越化学工業社製、カルビノール基を有する反応性シリコンオイル、カルビノール基当量22 mg KOH/g

(*7) X22-3701E：信越化学工業社製、カル

ボキシル基を有する反応性シリコンオイル、カルボキシル基当量 4000 g/mol

(*8) BYK-375 : ビックケミー社製、ポリエーテルポリエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン溶液、固形分 25%、水酸基価約 30 mg KOH/g

(*9) US-450 : 東亜合成社製、シリコーングラフトアクリル樹脂（水酸基含有）、固形分 30% *

* (*10) LE-45 : 日本ユニカー社製、非反応性シリコンオイル、固形分 35%

【0071】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、反応性を有するシリコーン系化合物を含有することにより、耐汚染性、耐溶剤性、耐アルカリ性が著しく向上し、壁紙用熱硬化型水性塗料として有用なものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
B 0 5 D 7/24	3 0 2	B 0 5 D 7/24	3 0 2 T
			3 0 2 Y
C 0 9 D 5/00		C 0 9 D 5/00	Z
161/20		161/20	
175/04		175/04	
183/04		183/04	
D 2 1 H 19/24		D 2 1 H 19/24	B
27/20		27/20	A

F ターム (参考) 4D075 BB28Z EA06 EA07 EA10
EA19 EB38 EB42 EB45
4J038 CG001 CG031 CG071 CG141
CH121 CP072 DA112 DA142
DA162 DA172 DB371 DB451
DD001 DD061 DD071 DD081
DG101 DG301 DL032 GA03
GA06 JB18 KA03 MA08 MA10
MA13 NA04 NA05 PA19 PB05
PC08 PC10
4L055 AG63 AG71 AG74 AG81 AG82
AG87 AG89 AG92 AH23 AH24
AH37 AH50 AJ03 BE08 EA20
EA24 FA19 FA30 GA23